

1

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



Appl. No. : 10/650,035
Applicant : ISEKI et al.
Filed: : August 28, 2003
TC/A.U. : 2855
Examiner : To Be Assigned

Confirmation No.: 6952

Docket No. : 7372/80608
Customer No.: 22242

Commissioner for Patents
U.S. Patent and Trademark Office
2011 South Clark Place
Customer Window, Mail Stop Missing Parts
Crystal Plaza Two, Lobby, Room 1B03
Arlington, VA 22202

February 29, 2004

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Submitted herewith in the above-identified application, through the undersigned attorney, Applicants hereby request that their above-identified application be treated as entitled to the right accorded by Title 35, U.S. Code, Section 119, to Japanese Application 2002-256425, filed September 2, 2002 and Japanese Application 2003-090846, filed March 28, 2003, certified copies of which are enclosed.

Respectfully submitted,

FITCH, EVEN, TABIN & FLANNERY

By: 

Kendrew H. Colton
Registration No. 30,368

Fitch, Even, Tabin & Flannery
1801 K Street, N.W.
Suite 401L
Washington, D.C. 20006-1201
Telephone No. (202) 419-7000
Facsimile No. (202) 419-7007

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月28日
Date of Application:

出願番号 特願2003-090846
Application Number:

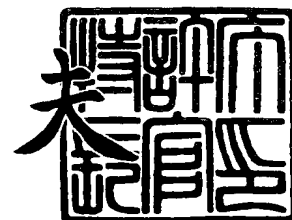
[ST. 10/C]: [JP 2003-090846]

出願人 住友化学工業株式会社
Applicant(s):

2003年 9月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3071537

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155739

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 10/02
C08F210/02

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖2番1 三井住友ポリオレフィン株式会社内

【氏名】 井関 優樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖2番1 三井住友ポリオレフィン株式会社内

【氏名】 鈴木 靖朗

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖2番1 三井住友ポリオレフィン株式会社内

【氏名】 三野 直弘

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】**【識別番号】** 100113000**【弁理士】****【氏名又は名称】** 中山 亨**【電話番号】** 06-6220-3405**【選任した代理人】****【識別番号】** 100119471**【弁理士】****【氏名又は名称】** 榎本 雅之**【電話番号】** 06-6220-3405**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-256425**【出願日】** 平成14年 9月 2日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 010238**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0212949**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレン重合体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンから誘導される構成単位と炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、メルトフローレート (MFR; 単位は g/10 分である。) が 1 以上 100 未満であり、前記 MFR と 190℃ における溶融張力 (MT; 単位は cN である。) とが下記式 (1) の関係を満たし、前記 MFR と極限粘度 ($[\eta]$; 単位は dl/g である。) とが下記式 (2) の関係を満たし、さらに、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布曲線を、少なくとも 2 つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長 A と前記 MFR とが下記式 (3) の関係を満たすエチレン- α -オレフィン共重合。

$$2 \times \text{MFR}^{-0.59} < \text{MT} < 20 \times \text{MFR}^{-0.59} \quad \text{式 (1)}$$

$$1.02 \times \text{MFR}^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times \text{MFR}^{-0.156} \quad \text{式 (2)}$$

$$3.30 < \log A < -0.0815 \times \log (\text{MFR}) + 4.05 \quad \text{式 (3)}$$

【請求項 2】

エチレンから誘導される構成単位と炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、メルトフローレート (MFR; 単位は g/10 分である。) が 1 以上 100 未満であり、前記 MFR と 190℃ における溶融張力 (MT; 単位は cN である。) とが下記式 (1) の関係を満たし、前記 MFR と極限粘度 ($[\eta]$; 単位は dl/g である。) とが下記式 (2) の関係を満たし、さらに、190℃ での特性緩和時間 (τ ; 単位は sec である。) と前記 MFR とが下記式 (4) の関係を満たすエチレン- α -オレフィン共重合。

$$2 \times \text{MFR}^{-0.59} < \text{MT} < 20 \times \text{MFR}^{-0.59} \quad \text{式 (1)}$$

$$1.02 \times \text{MFR}^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times \text{MFR}^{-0.156} \quad \text{式 (2)}$$

$$2 < \tau < 8.1 \times \text{MFR}^{-0.746} \quad \text{式 (4)}$$

【請求項 3】

流動の活性化エネルギーが 60 kJ/mol 以上である請求項 1 または 2 記載のエチレン- α -オレフィン共重合。

【請求項 4】

スウェル比 (SR) と極限粘度 ($[\eta]$; 単位は dl/g である。) とが下記式 (5) または式 (6) の関係を満たす請求項 1 または 2 記載のエチレン- α -オレフィン共重合。

$[\eta] < 1.20$ の場合、

$-0.91 \times [\eta] + 2.262 < \text{SR} < 2$ 式 (5)

$[\eta] \geq 1.20$ の場合、

$1.17 < \text{SR} < 2$ 式 (6)

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、エチレン- α -オレフィン共重合体に関するものである。さらに詳細には、押出成形加工性と押出成形品の外観と衝撃強度とバランスに優れたエチレン- α -オレフィン共重合体に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

エチレン系重合体は、汎用樹脂として多くの分野に用いられており、例えば、フィルムやシートなどの押出成形品に用いられている。そして、押出成形品については、押出しトルクや溶融張力などの成形加工性、剛性や衝撃強度などの機械的性質、さらには、フィルムやシートの表面平滑性、光沢、透明性などの外観（光学的性質）に優れていることが要求されている。

【0003】

例えば、特開平 4-213309 号公報には、溶融張力に優れかつ組成分布の狭いエチレン系共重合体として、エチレンから導かれる構成単位および炭素数 3～20 の α -オレフィンから導かれる構成単位からなるエチレン共重合体であって、密度が $0.86 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ であり、MFR が $0.001 \sim 50 \text{ g}$

／10分であり、熔融張力とMFRとが特定の間係を満たし、DSCにより測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度と密度とが特定の間係を満たすエチレン系共重合体が記載されている。

【0004】

上記の特開平4-213309号公報等に記載されているエチレン系共重合体は、高い熔融張力を有するものの、押出成形品の外観については、必ずしも要求を満たすものとは言えないことがあり、エチレン系共重合体の押出成形加工性と押出成形品の外観と衝撃強度とバランスについて、さらなる改良が望まれていた。

【0005】

【特許文献1】

特開平4-213309号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、押出成形加工性と押出成形品の外観と衝撃強度とバランスに優れたエチレン- α -オレフィン共重合体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記のとおりの実情において、検討の結果、本発明が上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の一は、

エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、メルトフローレート（MFR；単位はg／10分である。）が1以上100未満であり、前記MFRと190℃における熔融張力（MT；単位はcNである。）とが下記式（1）の間係を満たし、前記MFRと極限粘度（ $[\eta]$ ；単位はdl／gである。）とが下記式（2）の間係を満たし、さらに、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布曲線を、少なくとも2つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相

当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長 A と前記 MFR とが下記式 (3) の関係を満たすエチレン- α -オレフィン共重合に係るものである。

$$2 \times MFR^{-0.59} < MT < 20 \times MFR^{-0.59} \quad \text{式 (1)}$$

$$1.02 \times MFR^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times MFR^{-0.156} \quad \text{式 (2)}$$

$$3.30 < \log A < -0.0815 \times \log (MFR) + 4.05 \quad \text{式 (3)}$$

【0008】

また、本発明の一は、

エチレンから誘導される構成単位と炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、メルトフローレート (MFR ; 単位は $g/10$ 分である。) が 1 以上 100 未満であり、前記 MFR と 190℃における溶融張力 (MT ; 単位は cN である。) とが下記式 (1) の関係を満たし、前記 MFR と極限粘度 ($[\eta]$; 単位は dl/g である。) とが下記式 (2) の関係を満たし、さらに、190℃での特性緩和時間 (τ ; 単位は sec である。) と前記 MFR とが下記式 (4) の関係を満たすエチレン- α -オレフィン共重合に係るものである。

$$2 \times MFR^{-0.59} < MT < 20 \times MFR^{-0.59} \quad \text{式 (1)}$$

$$1.02 \times MFR^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times MFR^{-0.156} \quad \text{式 (2)}$$

$$2 < \tau < 8.1 \times MFR^{-0.746} \quad \text{式 (4)}$$

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合は、エチレンから誘導される構成単位と炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合である。

【0010】

エチレンから誘導される構成単位とは、単量体であるエチレンから誘導され、エチレン- α -オレフィン共重合体に含有される単位である。炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンから誘導される構成単位とは、単量体である炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンから誘導され、エチレン- α -オレフィン共重合体に含有される単位である。炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、4

ーメチルー1ーペンテン、1ーヘキセン、1ーオクテン、1ーデセン等が挙げられる。より好ましくは、4ーメチルー1ーペンテン、1ーヘキセンである。

【0011】

エチレンから誘導される構成単位の含有量は、エチレンー α ーオレフィン共重合体の全重量（100重量%）に対して、50～99重量%である。炭素数4～20の α ーオレフィンから誘導される構成単位の含有量は、エチレンー α ーオレフィン共重合体の全重量（100重量%）に対して、1～50重量%である。

【0012】

本発明のエチレンー α ーオレフィン共重合は、上記のエチレンから誘導される構成単位および炭素数4～20の α ーオレフィンから誘導される構成単位以外の他の単量体から誘導される構成単位を含有していても良い。他の単量体としては、例えば、共役ジエン（例えばブタジエンやイソプレン）、非共役ジエン（例えば1,4ーペンタジエン）、アクリル酸、アクリル酸エステル（例えばアクリル酸メチルやアクリル酸エチル）、メタクリル酸、メタクリル酸エステル（例えばメタクリル酸メチルやメタクリル酸エチル）、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0013】

本発明のエチレンー α ーオレフィン共重合体として好ましくは、エチレンと炭素数5～10の α ーオレフィンとの共重合体であり、さらに好ましくは、エチレンと炭素数6～10の α ーオレフィンとの共重合体である。例えば、エチレン・1ーヘキセン共重合体、エチレンー4ーメチルー1ーペンテン共重合体、エチレンー1ーオクテン共重合体等が挙げられ、好ましくはエチレンー1ーヘキセン共重合体である。また、エチレンと炭素数6～10の α ーオレフィンと1ーブテンとの3元共重合体も好ましく、例えばエチレンー1ーブテンー1ーヘキセン共重合体、エチレンー1ーブテンー4ーメチルー1ーペンテン共重合体、エチレンー1ーブテンー1ーオクテン共重合体等が挙げられ、より好ましくはエチレンー1ーブテンー1ーヘキセン共重合体である。

【0014】

本発明のエチレンー α ーオレフィン共重合体のメルトフローレート（MFR、単位 g/10分）は、1以上100以下であり、好ましくは1以上20以下であ

り、より好ましくは 1.2 以上 10 以下であり、さらに好ましくは 1.4 以上 6 以下である。

【0015】

本発明において、メルトフローレート (MFR; 単位は g/10 分である。) は、JIS K7210-1995 に規定された方法に従い、190℃において、荷重 21.18 N (2.16 Kg) で測定された値である。そして、上記のメルトフローレートの測定には、予め酸化防止剤を 1000 ppm 配合した重合体を用いる。

【0016】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、メルトフローレート (MFR; 単位は g/10 分である。) と 190℃における溶融張力 (MT; 単位は cN である。) とが下記式 (1) の関係を満たすものである。

$$2 \times \text{MFR} - 0.59 < \text{MT} < 20 \times \text{MFR} - 0.59 \quad \text{式 (1)}$$

【0017】

一般的に、エチレン- α -オレフィン共重合体のメルトフローレート (MFR) と溶融張力の間には関係があること、例えば、MFR が増大するにつれて、溶融張力が低下することが知られている。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、長鎖分岐のようなポリマー構造を有すると考えられ、そのような長鎖分岐のようなポリマー構造を有するために、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の溶融張力は、従来のエチレン- α -オレフィン共重合体の溶融張力よりも高く、適切な範囲になると考えられる。

【0018】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、上記式 (1) の関係を満たすために、押出成形加工性に優れる。溶融張力が低すぎて、式 (1) において、 $2 \times \text{MFR} - 0.59 < \text{MT}$ の関係を満たさない場合、押出成形加工性が悪化することがあり、溶融張力が高すぎて、式 (1) において、 $\text{MT} < 20 \times \text{MFR} - 0.59$ の関係を満たさない場合、高速での引取り加工が困難となることがある。

【0019】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たすメルトフローレート (MFR) と熔融張力 (MT) の関係として、式 (1) の関係より好ましくは、

$$2.2 \times \text{MFR}^{-0.59} < \text{MT} < 15 \times \text{MFR}^{-0.59}$$

であり、さらに好ましくは、

$$2.5 \times \text{MFR}^{-0.59} < \text{MT} < 10 \times \text{MFR}^{-0.59}$$

である。

【0020】

上記の式 (1) における熔融張力 (MT; 単位は cN である。) は、東洋精機製作所等から販売されているメルトテンションテスターを用いて、190℃、押出速度 5.5 mm/分のピストンで、直径 2.09 mm ϕ 、長さ 8 mm のオリフィスから熔融樹脂ストランドを押し出し、前記ストランドを直径 50 mm のローラーを用いて毎分 40 rpm/分づつ回転速度を上昇させながら巻き取ったときに、前記ストランドが切れる直前の張力値である。

【0021】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、極限粘度 ($[\eta]$; 単位は dl/g である。) と前記 MFR とが下記式 (2) の関係を満たすものである。

$$1.02 \times \text{MFR}^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times \text{MFR}^{-0.156} \quad \text{式 (2)}$$

【0022】

一般的に、エチレン- α -オレフィン共重合体の MFR と極限粘度の間には関係があること、例えば、MFR が増大するにつれて、極限粘度が低下することが知られている。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、長鎖分岐のようなポリマー構造を有すると考えられ、そのような長鎖分岐のようなポリマー構造を有するために、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の極限粘度は、従来のエチレン- α -オレフィン共重合体の極限粘度よりも低く、適切な範囲になると考えられる。

【0023】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、上記式 (2) の関係を満たすために、押出しトルクが低く、押出成形加工性に優れる。極限粘度 ($[\eta]$) が

低すぎて、式(2)において、 $1.02 \times \text{MFR}^{-0.094} < [\eta]$ の関係を満足しない場合、衝撃強度が低下することがあり、極限粘度 ($[\eta]$) が高すぎて、式(2)において、 $[\eta] < 1.50 \times \text{MFR}^{-0.156}$ の関係を満足しない場合、押出しトルクが高く、押出成形加工性が劣ることがある。

【0024】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たすメルトフローレート (MFR) と極限粘度 ($[\eta]$) の関係として、式(2)の関係より好ましくは、 $1.05 \times \text{MFR}^{-0.094} < [\eta] < 1.47 \times \text{MFR}^{-0.156}$ であり、さらに好ましくは、 $1.08 \times \text{MFR}^{-0.094} < [\eta] < 1.42 \times \text{MFR}^{-0.156}$ である。

【0025】

上記の式(2)における極限粘度 ($[\eta]$; 単位は dl/g である。) は、熱劣化防止剤としてブチルヒドロキシトルエン (BHT) を5重量%含むテトラリン 100ml に、エチレン- α -オレフィン共重合体 100mg を 135℃ で溶解してサンプル溶液を調製し、ウベローデ型粘度計を用いて前記サンプル溶液とブランク溶液の降下時間から算出される 135℃ での相対粘度 (η_{rel}) を求めた後、下式より算出されるものである。なお、ブランク溶液とは、熱劣化防止剤として BHT を5重量%のみを含むテトラリンである。

$$[\eta] = 23.3 \times \log(\eta_{\text{rel}})$$

【0026】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布曲線を、少なくとも2つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長 A と前記 MFR とが下記式(3) の関係を満たすものである。

$$3.30 < \log A < -0.0815 \times \log(\text{MFR}) + 4.05 \quad \text{式(3)}$$

【0027】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は上記式(3) の関係を満たすた

め、熔融張力が高く押出成形加工性に優れ、または、押出しトルクが低く押出成形加工性に優れ、さらにフィルムなどの押出成形品の外観に優れる。

【0028】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たすメルトフローレート (MFR) と鎖長 A ($\log A$) の関係として、式 (3) の関係より好ましくは、

$$3.30 < \log A < -0.0815 \times \log (\text{MFR}) + 4.03$$

であり、さらに好ましくは、

$$3.30 < \log A < -0.0815 \times \log (\text{MFR}) + 4.02$$

である。

【0029】

鎖長分布曲線は、以下の条件 (1) ~ (6) で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得ることができる。

- (1) 装置：Water 製 Waters 150C
- (2) 分離カラム：TOSOH TSK gel GMH-HT
- (3) 測定温度：145℃
- (4) キャリア：オルトジクロロベンゼン
- (5) 流量：1.0 mL/分
- (6) 注入量：500 μ L

【0030】

鎖長分布曲線の分割は以下のとおりに行う。

初めに、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって、鎖長 A_w の対数である $\log A_w$ (x 値) に対して重量割合 $dW/d(\log A_w)$ (y 値) がプロットされた鎖長分布曲線を実測する。プロットデータ数は、連続的な分布曲線になるよう、通常少なくとも 300 以上ある。次に、上記の x 値に対して、標準偏差 0.30 を有し、任意の平均値 (通常、ピーク位置の鎖長 A に相当する。) を有する 4 つの対数正規分布曲線 ($x-y$ 曲線) を任意の割合で足し合わせることによって、合成曲線を作成する。さらに、実測された鎖長分布曲線と合成曲線との同一 x 値に対する y 値の偏差平方和が最小値になるように、平均値と割合を求める。偏差平方和の最小値は、各ピークの割合がすべて 0 の場合の偏差平

方和に対して通常 0.5%以下になる。そして、偏差平方和の最小値を与える平均値と割合が得られたときに、4つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長Aから $\log A$ が算出される。この最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピークの割合は、通常 10%以上である。

【0031】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、190℃での特性緩和時間 (τ ; 単位は sec である。) と前記 MFR とが下記式 (4) の関係を満たすものである。

$$2 < \tau < 8.1 \times \text{MFR}^{-0.746} \quad \text{式 (4)}$$

【0032】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、上記式 (4) の関係を満たすために、熔融張力が高く押出成形加工性に優れ、または、押出しトルクが低く押出成形性に優れ、さらに、フィルムなどの押出成形品の外観に優れる。

【0033】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たすメルトフローレート (MFR) と特性緩和時間 (τ) の関係として、式 (4) の関係より好ましくは、

$$2 < \tau < 7.9 \times \text{MFR}^{-0.746}$$

であり、さらに好ましくは、

$$2 < \tau < 7.8 \times \text{MFR}^{-0.746}$$

である。

【0034】

190℃での特性緩和時間 (τ) は、粘弾性測定装置として、Rheometrics 社製 Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-800 を用いて、下記の条件 (1) ~ (4) で測定される各温度 T (K) における動的粘弾性データを、温度-時間重ね合わせ原理に基づいてシフトさせて 190℃での動的粘度 (η ; 単位は Pa·sec である。) の剪断速度 (ω ; 単位は rad/sec である。) 依存性を示すマスターカーブを得たのちに、そのマスターカーブを下記のクロス式で近似する際に算出される数

値である。

【0035】

各温度 T (K) における動的粘弾性データの測定条件

(1) ジオメトリ：平行プレート、直径 25 mm、プレート間隔：1.5 ~ 2 mm

(2) ストレイン：5 %

(3) 剪断速度：0.1 ~ 100 rad/sec

(4) 温度：190、170、150、130 °C

また、サンプルには予めイルガノックス 1076 などの酸化防止剤を、適量（例えば 1000 ppm 以上）配合し、測定はすべて窒素下で実施する。

【0036】

クロスの近似式

$$\eta = \eta_0 / [1 + (\tau \times \omega)^n]$$

(η_0 および n はそれぞれ、特性緩和時間 τ と同様に、測定に用いるエチレン- α -オレフィン共重合体ごとに求められる定数である。)

また、マスターカーブの作成やクロス式近似のための計算ソフトウェアには、Rheometrics 社 Rhios V. 4.4.4 を使用する。

【0037】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の分子量分布としては、押出しトルク、押出成形加工性、押出成形加工時の発煙や流動性の観点から、好ましくは 3.5 ~ 25 であり、より好ましくは 4.0 ~ 20 であり、さらに好ましくは 7.5 ~ 17 である。上記の分子量分布とは、前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布について、ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) とを算出し、 M_w を M_n で除した値 (M_w/M_n) である。

【0038】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の密度は、通常、890 ~ 970 kg/m³ であり、JIS K6760-1981 に規定された方法に従って、測定された値である。上記の密度として、好ましくは、本発明のエチレン- α -

オレフィン共重合体から得られるフィルムの剛性と衝撃強度のバランスの観点から、 $905 \sim 940 \text{ kg/m}^3$ であり、より好ましくは $907 \sim 930 \text{ kg/m}^3$ である。

【0039】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の流動の活性化エネルギー (E_a 、単位は kJ/mol である。)としては、流動性の観点から、好ましくは 40 kJ/mol 以上であり、より好ましくは 45 kJ/mol 以上であり、さらに好ましくは 50 kJ/mol 以上である。

【0040】

上記の流動の活性化エネルギー (E_a) とは、粘弾性測定装置として、Rheometrics社製 Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-800を用いて、特性緩和時間 (τ) を算出する際と同一の条件で測定される各温度 T (K) における動的粘弾性データを、温度-時間重ね合わせ原理に基づいてシフトするときに、下記のシフトファクター (a_T) のアレニウス型方程式から算出される数値であって、成形性の指標となるものである。

【0041】

シフトファクター (a_T) のアレニウス型方程式

$$\log(a_T) = E_a / R (1/T - 1/T_0)$$

(R は気体定数であり、 T_0 は基準温度 (463 K) である。)

また、計算ソフトウェアには、Rheometrics社 Rhios V. 4. 4. 4を使用し、アレニウス型プロット $\log(a_T) - (1/T)$ において、直線近似をした時に得られる相関係数 r_2 が 0.99 以上であるときの E_a 値を、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の流動の活性化エネルギーとする。

【0042】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体のメルトフローレート比 (MFR R) としては、流動性の観点から、通常、 60 以上であり、メルトフローレート比 (MFR R) が 60 以上であるエチレン- α -オレフィン共重合体は、押出し

トルクが低く、押出成形加工性に優れるものである。

【0043】

上記のメルトフローレート比 (MFRR) は、JIS K7210-1995 に規定された方法に従い、190℃、荷重 211.82 N (21.60 kg) で測定されたメルトフローレート値を、荷重 21.18 N (2.16 kg) で測定されたメルトフローレート値で除した値である。なお、上記のメルトフローレート測定には、予め酸化防止剤を 1000 ppm 配合した重合体を用いた。

【0044】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の融点 (単位は℃である。) としては、密度が 927 kg/m³ 以下の場合、耐熱性の観点から、通常、少なくとも 2 個の融点が存在し、最高融点 (T_{max}) は 115℃ 以上であり、好ましくは 118℃ 以上である。但し、融点が 1 個しか存在せず、その融点が 115℃ 以下である場合でも、118℃ 以上の融解成分が存在する。

【0045】

上記の融点とは、パーキンエルマー社製の示差走査型熱量計 DSC-7 型装置を用い、試料 8~12 mg をアルミパンに詰めて 150℃ で 2 分間保持した後に 5℃/分 で 40℃ まで降温し、40℃ で 2 分間保持した後に 5℃/分 で 150℃ まで昇温した時に観測される融解ピーク温度をいう。その中で最も高い温度の融解ピーク位置の温度を最高融点 T_{max} とする。

【0046】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造方法は、下記のメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて、水素の条件下でエチレンと α -オレフィンとを共重合する方法である。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造に用いられるメタロセン系オレフィン重合用触媒は、助触媒担体 (A)、架橋型ビスインデニルジルコニウム錯体 (B) および有機アルミニウム化合物 (C) を接触させて得られる触媒であり、前記助触媒担体 (A) はジエチル亜鉛 (a)、フッ素化フェノール (b)、水 (c)、シリカ (d) および (e) トリメチルジシラザン ((CH₃)₃Si)₂NH) を接触させて得られる担体である。

【0047】

上記 (a)、(b)、(c) 各化合物の使用量は特に制限はないが、各化合物の使用量のモル比率を (a) : (b) : (c) = 1 : y : z のモル比率とすると、y および z が下記式 (3) を満足することが好ましい。

$$|2 - y - 2z| \leq 1 \quad (3)$$

上記式 (3) における y として好ましくは 0.01 ~ 1.99 の数であり、より好ましくは 0.10 ~ 1.80 の数であり、さらに好ましくは 0.20 ~ 1.50 の数であり、最も好ましくは 0.30 ~ 1.00 の数である。

【0048】

また、(a) に対して使用する (d) の量としては、(a) と (d) との接触により得られる粒子に含まれる (a) に由来する亜鉛原子が、得られる粒子 1 g に含まれる亜鉛原子のモル数にして、0.1 mmol 以上となる量であることが好ましく、0.5 ~ 20 mmol となる量であることがより好ましい。(d) に対して使用する (e) の量としては、(d) 1 g につき (e) 0.1 mmol 以上となる量であることが好ましく、0.5 ~ 20 mmol となる量であることがより好ましい。

【0049】

架橋型ビスインデニルジルコニウム錯体 (B) として、好ましくはラセミーエチレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ラセミーエチレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジフェノキシドである。

また、有機アルミニウム化合物 (C) として、好ましくはトリイソブチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウムである。

【0050】

架橋型ビスインデニルジルコニウム錯体 (B) の使用量は、助触媒担体 (A) 1 g に対し、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ mol である。また有機アルミニウム化合物 (C) の使用量として、好ましくは、架橋型ビスインデニルジルコニウム錯体 (B) のジルコニウム原子モル数に対する有機アルミニウム化合物 (C) のアルミニウム原子のモル数の比 (Al/Zr) で表して、1 ~ 2000 である。

【0051】

重合方法として、好ましくは、エチレン- α -オレフィン共重合体の粒子の形成を伴う重合方法であり、例えば、気相重合、スラリー重合、バルク重合であり、好ましくは、気相重合である。

気相重合反応装置としては、通常、流動層型反応槽を有する装置であり、好ましくは、拡大部を有する流動層型反応槽を有する装置である。反応槽内に攪拌翼が設置されていてもよい。

【0052】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造に用いられるメタロセン系オレフィン重合用触媒の各成分を反応槽に供給する方法としては、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で供給する方法、各成分を溶媒に溶解または希釈して、溶液またはスラリー状態で供給する方法が用いられる。触媒の各成分は個別に供給してもよく、任意の成分を任意の順序にあらかじめ接触させて供給してもよい。

また、本重合を実施する前に、予備重合を実施し、予備重合された予備重合触媒成分を本重合の触媒成分または触媒として使用することが好ましい。

【0053】

重合温度としては、通常、共重合体が溶融する温度未満であり、好ましくは0～150℃であり、より好ましくは30～100℃である。

また、共重合体の溶融流動性を調節する目的で、水素を分子量調節剤として添加してもよい。そして、混合ガス中に不活性ガスを共存させてもよい。

【0054】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、長鎖分岐のようなポリマー構造を有すると考えられる。そして、長鎖分岐のようなポリマー構造としては、緊密に絡み合った構造が好ましいと考えられる。そして、そのような緊密に絡み合った構造によって、従来のエチレン- α -オレフィン共重合体よりも高い流動の活性化エネルギーが得られ、押出成形性がさらに向上すると考えられる。

【0055】

前述のように、長鎖分岐のようなポリマー構造が、緊密に絡み合った構造であ

と考えられるエチレン- α -オレフィン共重合体の流動の活性化エネルギー (E_a 、単位は kJ/mol である。) としては、低温で溶融張力を上昇させ、十分な成形性を得るという観点から、好ましくは、 60 kJ/mol 以上であり、より好ましくは 63 kJ/mol 以上であり、さらに好ましくは 66 kJ/mol 以上である。また、高温で溶融粘度が低下させずに、十分な成形性を得るという観点や、フィルム等の押出成形品の表面が荒れ、外観が損なわれないようにするという観点から、 E_a は、好ましくは 100 kJ/mol 以下であり、より好ましくは 90 kJ/mol 以下である。

【0056】

また、前述のように、長鎖分岐のようなポリマー構造が、緊密に絡み合った構造であると考えられる本発明の好ましいエチレン重合体としては、スウェル比 (SR) と極限粘度 ($[\eta]$; 単位は dL/g) とが下記式 (5) または式 (6) の関係を満たすものである。

$[\eta] < 1.20$ の場合、

$$-0.91 \times [\eta] + 2.262 < SR < 2 \quad \text{式 (5)}$$

$[\eta] \geq 1.20$ の場合、

$$1.17 < SR < 2 \quad \text{式 (6)}$$

【0057】

一般的に、エチレン重合体の極限粘度 ($[\eta]$) とスウェル比 (SR) の間には関係があること、例えば、極限粘度が低下するにつれて、スウェル比が増大することが知られている。

本発明のエチレン重合体は、長鎖分岐のようなポリマー構造を有すると考えられ、本発明の好ましいエチレン重合体は、長鎖分岐のようなポリマー構造として、緊密に絡み合った構造を有していると考えられる。そして、そのような緊密に絡み合った構造によって、本発明のエチレン重合体の SR は、従来のエチレン重合体よりも高く、好ましい範囲になると考えられ、本発明のエチレン重合体の $[\eta]$ と SR は、上記の式 (5) または式 (6) を満たす。

【0058】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が、上記の式 (5) または式 (6)

）の関係を満たす場合には、押出しトルクが低く、押出成形加工時の安定性に優れ、さらに、フィルム等の押出成形品の表面に荒れが発生することもなく、外観に優れたものになる。

【0059】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たす式（5）または（6）の関係として、好ましくは、

$[\eta] < 1.23$ の場合、

$$-0.91 \times [\eta] + 2.289 < SR < 1.9$$

$[\eta] \geq 1.23$ の場合、

$$1.17 < SR < 1.9$$

であり、さらに好ましくは、

$[\eta] < 1.30$ の場合、

$$-0.91 \times [\eta] + 2.353 < SR < 1.8$$

$[\eta] \geq 1.30$ の場合、

$$1.17 < SR < 1.8$$

である。

【0060】

上記の式（5）または式（6）におけるスウェル比（SR）は、メルトフローレート（MFR）を測定する際に、190℃において、荷重21.18N（2.16Kg）でストランド状に押出した後に空気中で冷却して得た固体状のストランドについて、先端から1～6mmの範囲の一点における直径D（単位はmmである。）を求め、その直径をオリフィス径2.095mm（D₀）で除した値（D/D₀）である。直径Dは、3つのストランド試料の平均値として求めた。

【0061】

本発明の好ましいエチレン- α -オレフィン共重合体、すなわち、流動の活性化エネルギー（E_a）が60kJ/mol以上であるエチレン- α -オレフィン共重合体、または、上記式（5）または式（6）の関係を満たすエチレン- α -オレフィン共重合体であって、長鎖分岐のようなポリマー構造として緊密に絡み合った構造を有していると考えられるエチレン- α -オレフィン共重合体は、前

記のメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて、水素の条件下でエチレンと α -オレフィンとを共重合した後に、次の連続押出造粒方法で混練する方法によって、製造することができる。

【0062】

方法の一つは、米国特許 5、451、106 号公報に記載されている U t r a c k i 等が開発した伸長流動混練 (E F M) ダイを備えた押出機を用いて連続的にストランドを成形し、そのストランドを連続的にカットし、ペレットとして製造する方法である。また、方法の一つは、ギアポンプを有する異方向二軸スクリューを備えた押出機を用いて連続的にストランドを成形し、そのストランドを連続的にカットし、ペレットとして製造する方法である。後者は、スクリュー部からダイまでの間に滞留部があることが好ましい。

【0063】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の用途として、好ましくは、フィルムやシートなどの押出成形品である。

フィルムの成形方法としては、例えば、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体を溶融し、円形ダイから押出し、筒状に膨らませてフィルムを作製し、このフィルムを巻き取るインフレーションフィルム成形加工法や、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体を溶融し、直線状ダイから押出してフィルムを作製し、このフィルムを巻き取る T ダイフィルム成形加工法などが挙げられる。

【0064】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体には、必要に応じて、公知の添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料、フィラー等が挙げられる。

【0065】

【発明の効果】

以上、詳述したとおり、本発明によれば、押出成形加工性と押出成形品の外観と衝撃強度とバランスに優れたエチレン- α -オレフィン共重合体を得ることができる。

【0066】

【実施例】

次に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

実施例中の押出成形品の外観については、下記の方法で得たフィルムを用いて評価した。

【0067】

(1) フィルム加工

エチレン- α -オレフィン共重合体を試料とし、プラコー社製、30mm ϕ 、 $L/D=28$ 、フルフライトタイプスクリュウの単軸押出し機、50mm ϕ 、リップギャップ0.8mmのダイス、二重スリットエアリングを用い、加工温度170℃、押出量5.5kg/hr、フロストラインディスタンス(FLD)200mm、ブロー比1.8の条件で製膜して厚み30 μ のフィルムを得た。

【0068】

(2) フィッシュアイ

目視によって、上記で得たフィルム表面上の突起物(フィッシュアイ)の多さを観測した。フィッシュアイが1m²当たり100個以下の場合は○、100～1000個の場合は△、1000個を超える場合は×とした。

【0069】

(3) ヘイズ(霞み度)

ASTM D1003に規定された方法に従い、上記で得たフィルムのヘイズ値を測定した。この値が小さいほど透明性が優れることを示す。

【0070】

実施例1

[触媒成分の調製]

(1) シリカの処理

窒素置換した3リットルの四つ口フラスコに、窒素流通下で300℃において加熱処理したシリカ(デビソン社製 Sylol 948; 平均粒子径=61 μ m; 細孔容量=1.70ml/g; 比表面積=291m²/g) 0.2kgを

入れ、次いでフラスコ壁面に付着したシリカを洗い流しつつ、トルエン 1.2 リットルを入れた。5℃に冷却した後、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン 84.4 ml (0.4 mmol) とトルエン 115 ml の混合溶液を 25 分間で滴下した。滴下終了後、5℃で 1 時間、95℃で 3 時間攪拌し、ろ過した。その後、95℃でトルエン 1.2 リットルにて 4 回、フィルターを用いた洗浄を行った。その後、トルエンを 1.2 リットル加えた後、一晩静置した。

【0071】

(2) 助触媒担体 (A) の合成

上記で得られたスラリーに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2.00 mol / リットル) 0.550 リットル (1.10 mol) を入れ 5℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 105 g (0.570 mol) をトルエン 173 ml に溶解させた溶液を 65 分間で滴下した。滴下終了後、5℃で 1 時間攪拌した。その後、40℃に加熱し、1 時間攪拌した。氷浴で 5℃にした後、H₂O 14.9 g (0.828 mol) を 90 分間で滴下した。滴下終了後、5℃で 1.5 時間、40℃で 2 時間攪拌した。その後、室温にて一晩静置した。その後 80℃で 2 時間攪拌した後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、次いで残りの液成分をフィルターにてろ過した後、トルエン 1.7 リットルを加え 95℃で 2 時間攪拌した。その後、95℃でトルエン 1.7 リットルにて 4 回、室温でヘキサン 1.7 リットルにて 2 回、それぞれ攪拌したのち、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、次いで残りの液成分をフィルターにてろ過する洗浄を行った。その後、固体成分を減圧下、室温で 3 時間乾燥を行うことにより、助触媒担体 (A) 0.39 kg を得た。

[予備重合触媒の調製]

予め窒素置換した内容積 210 リットルの攪拌機付きオートクレーブにトリイソブチルアルミニウムを濃度 2.5 mmol / リットルで含んだブタン 100 リットルと、1-ブテン 0.5 リットル、常温常圧の水素として 8 リットルを仕込んだ後、オートクレーブを 23℃まで昇温した。さらにエチレンをオートクレー

ブ内のガス相圧力で0.2 MPa分だけ仕込み、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 250 mmol、ラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジフェノキシド30 mmol、続いて、上記助触媒担体(A) 0.20 kgを投入して重合を開始した。30℃へ昇温するとともに、エチレンと水素を連続で供給しながら、30℃で合計4時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、ブタン、水素ガスなどをパージして残った固体を室温にて真空乾燥し、上記助触媒担体(A) 1 g当り58 gのエチレン・1-ブテン共重合体が予備重合された予備重合触媒成分を得た。

【0072】

[重合]

上記で得た予備重合触媒成分を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセンの共重合を実施した。重合条件は、温度85℃、全圧2 MPa、ガス線速度0.24 m/秒、エチレンに対する水素モル比は0.8%、エチレンに対する1-ヘキセンモル比は1.5%で、重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素を連続的に供給した。上記予備重合触媒成分とトリイソブチルアルミニウムを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量80 kgを一定に維持するよう、平均重合時間4 hr、23 kg/hrの生産効率でエチレン・1-ヘキセン共重合パウダーを得た。このようにして得たエチレン・1-ヘキセン共重合パウダーに、カルシウムステアレート1000 ppm、スミライザーGP(住友化学社製)1800 ppmをブレンドしたものを、田辺プラスチック(株)製、40 mmφ、L/D=28、フルフライトスクリュー単軸押出し機によって、150℃、スクリュー回転数80 rpmの条件で造粒することによりエチレン・1-ヘキセン共重合体を得た。得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体は、表1に示すような物性値およびフィルム外観を示した。

【0073】

実施例2

[予備重合触媒の調製]

実施例1と同様にして、助触媒担体(A) 1 g当り47 gのエチレン・1-ブテン共重合体が予備重合された予備重合触媒成分を得た。

[重合]

上記で得た予備重合触媒成分を用い、実施例 1 と同様にして、連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1-ヘキセンの共重合を実施した。得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体は、表 1 に示すような物性値およびフィルム外観を示した。

【0074】

実施例 3

助触媒担体 (A) 1 g 当り 13 g のエチレン・1-ブテン共重合体が予備重合された予備重合触媒成分を用い、温度を 75℃、エチレンに対する水素モル比 1.55%、エチレンに対する 1-ヘキセンモル比は 1.0% に変更して共重合を実施した以外は実施例 1 と同様にして、エチレンと 1-ヘキセンの共重合を実施し、エチレン・1-ヘキセン共重合パウダーを得た。

【0075】

[混練]

上記で得たエチレン・1-ヘキセン共重合パウダーに、カルシウムステアレート 1000 ppm、スミライザー GP (住友化学社製) 1800 ppm をブレンドしたものを、神戸製鋼所社製 LCM100 押出機を用いて、フィード速度 350 kg/hr、スクリー回転数 450 rpm、ゲート開度 4.2 mm、ギアポンプのサクション圧力 0.2 MPa、樹脂温度 200~230℃ 条件で造粒することによりエチレン・1-ヘキセン共重合体を得た。得られたエチレン重合体は、表 1 に示すような物性値およびフィルム押出成形性を示した。

【0076】

実施例 4

実施例 3 で用いたのと同じ予備重合触媒成分を用い、エチレンに対する水素モル比 1.9%、エチレンに対する 1-ヘキセンモル比は 0.28%、さらにエチレンに対するモル比 3.1% の 1-ブテンを合わせて用いることに変更して共重合を実施した以外は実施例 3 と同様にして、エチレン・1-ブテン・1-ヘキセン共重合体を得た。得られたエチレン・1-ブテン・1-ヘキセン共重合体は、表 1 に示すような物性値およびフィルム押出成形性を示した。

【0077】

実施例 5

助触媒担体 (A) 1 g 当り 3.4 g のエチレン・1-ブテン共重合体が予備重合された予備重合触媒成分を用い、温度を 85℃、エチレンに対する水素モル比 0.8%、1-ヘキセンの代わりに 4-メチル-1-ペンテンを用い、エチレンに対する 4-メチル-1-ペンテンモル比 2.6% だけ用いることに変更して共重合を実施した以外は実施例 3 と同様にして、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体を得た。得られたエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体は、表 1 に示すような物性値およびフィルム押出成形性を示した。

【0078】

比較例 1～3

〔触媒成分〕

助触媒担体 (A) の調製

窒素置換した 5 リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 1.5 リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2 mol / リットル) 1.35 リットル (2.7 mol) を入れ、5℃ に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 0.2 kg (1 mol) をテトラヒドロフラン 500 ml に溶解させた溶液を 60 分間で滴下した。滴下終了後、5℃ で 60 分攪拌し、28 分間かけて 45℃ まで温度を上げ、60 分間攪拌を行った。その後、氷浴で 20℃ まで温度を下げ、水 45 g (2.5 mol) を 90 分間で滴下した。その後、20℃ で 60 分間攪拌し、24 分間かけて 45℃ まで昇温して 60 分間攪拌を実施した。その後、20℃ から 50℃ に昇温しながら、減圧にて溶媒留去を 120 分実施し、その後 120℃ にて 8 時間減圧乾燥実施した。その結果、固体生成物 0.43 kg を得た。

窒素置換した 5 リットルの四つ口フラスコに、上記固体生成物 0.43 kg、テトラヒドロフラン 3 リットルを入れ、攪拌を行った。これに窒素流通下で 300℃ において加熱処理したシリカ (デビソン社製 Syl o p o l 948 ; 平均粒子径 = 6.1 μm ; 細孔容量 = 1.61 ml / g ; 比表面積 = 296 m² / g) 0.33 kg を入れた。40℃ に加熱し、2 時間攪拌を行った後、静置し、固体

成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン 3 リットルを加え、攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、同様に界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計 5 回繰り返した。その後、減圧下、120℃で 8 時間乾燥を行うことにより、助触媒担体 (A) 0.52 kg を得た。

[予備重合触媒の調製]

予め窒素置換した内容積 210 リットルの攪拌機付きオートクレーブにトリイソブチルアルミニウムを濃度 2.5 mmol / リットルで含んだブタン 80 リットルと、常温常圧の水素として 28 リットルを仕込んだ後、オートクレーブを 40℃まで昇温した。さらにエチレンをオートクレーブ内のガス相圧力で 0.3 MPa 分だけ仕込み、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 200 mmol、ラセミーエチレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジフェノキシド 28 mmol、続いて、上記比較例で得た助触媒担体 (A) 0.2 kg を投入して重合を開始した。40℃から 50℃へ昇温するとともに、エチレンと水素を連続で供給しながら、合計 4 時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、ブタン、水素ガスをパージした後に、溶媒をろ過して、生成した固体を室温にて真空乾燥し、上記助触媒担体 (A) 1 g 当り 60 g のポリエチレンが予備重合された予備重合触媒成分を得た。

【0079】

[重合]

上記のようにして得た予備重合触媒成分を用い、実施例 1 と同様にして、重合時のエチレンに対する水素モル比を 0.3 から 0.5 % の範囲、エチレンに対する 1-ヘキセンモル比は 1.8 から 2.0 % 範囲で調整し、連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1-ヘキセンの共重合を実施することによって、MFR が異なるエチレン-1-ヘキセン共重合体を得た。得られたエチレン-1-ヘキセン共重合体は、表 1 に示すような物性値およびフィルム外観を示した。この結果から、通常の成形加工性に優れるエチレン- α -オレフィン共重合体の log A や特性緩和時間 τ と MFR との関係式を得た。また、比較例 1 ~ 3 のエチレン- α

ーオレフィン共重合体では、MFR上昇に伴って押出成形品の外観が向上するが、一方で衝撃強度やメルトテンションの低下を引き起こすことが分かる。

【0080】

比較例 4

[触媒成分]

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン1.5リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル)1330ml(2.7mol)を入れ、5℃以下に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール0.2kg(1.1mol)をテトラヒドロフラン340mlに溶解した溶液を60分間で滴下した。滴下終了後、5℃にて1時間、45℃にて1時間攪拌を行った。その後、氷浴で20℃まで温度を下げ、水45g(2.5mol)を90分間で滴下した。その結果、フラスコ内は、黄白色スラリーとなった。滴下終了後、1時間攪拌を行い、45℃に加熱してからさらに1時間攪拌を行った。室温で、一晩静置した後、液状物と固体状物とをそれぞれ窒素置換したフラスコに分け取り、揮発性成分を留去し、減圧下120℃で8時間乾燥を行った。その結果、液状物由来の固体生成物0.20kg、固体状物由来の固体生成物0.23kgを得た。

窒素置換した2リットル四つ口フラスコに、上記で合成した固体状物由来の固体生成物を0.20kg、テトラヒドロフラン1.4リットルおよび窒素流通下で300℃において加熱処理したシリカ(デビソン社製 Syl o p o l 9 4 8 ; 細孔容量=1.61ml/g; 比表面積=306m²/g、平均粒径=59μm)0.14kgを入れて、40℃で2時間攪拌を行った。シリカ由来成分を沈降させ、上層のスラリー成分を取り除いた後、残りの液部をガラスフィルターにて除去した。これにテトラヒドロフラン1.4リットルを加えて攪拌を行った後、シリカ由来成分を沈降させ、上層スラリー成分を取り除いた後、残りの液部をガラスフィルターにて除去した。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。その後、減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、流動性のある助触媒担体(A)0.27kgを得た。

[予備重合触媒の調製]

予め窒素置換した内容積 210 リットルの攪拌機付きオートクレーブにトリイソブチルアルミニウムを濃度 2.5 mmol / リットルで含んだブタン 100 リットルと、常温常圧の水素として 100 リットルを仕込んだ後、オートクレーブを 40℃まで昇温した。さらにエチレンをオートクレーブ内のガス相圧力で 0.2 MPa 分だけ仕込み、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 200 mmol、ラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジフェノキシド 36 mmol、続いて、上記比較例 4 で得た助触媒担体 (A) 0.25 kg を投入して重合を開始した。40℃から 50℃へ昇温するとともに、エチレンと水素を連続で供給しながら、合計 4 時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、ブタン、水素ガスをパージした後に、溶媒をろ過して、生成した固体を室温にて真空乾燥し、上記助触媒担体 (A) 1 g 当り 39 g のポリエチレンが予備重合された予備重合触媒成分を得た。

【0081】

[重合]

上記で得た予備重合触媒成分を用い、実施例 1 と同様にして、重合時のエチレンに対する水素モル比 0.2%、エチレンに対する 1-ヘキセンモル比は 1.9% の条件下において連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1-ヘキセンの共重合を実施した。表 1 に示すように、得られたエチレン-1-ヘキセン共重合体の $\log A$ と MFR との関係は、式 (3) から大きく外れた。フィルムヘイズ値は高く、同等 MFR のエチレン共重合体の中でも押出成形品の外観が極めて悪化した。

【0082】

比較例 5

[触媒成分]

攪拌機およびジャケットを有する内容積 180 リットルの SUS 製反応機を窒素置換した後、窒素流通下で 300℃において加熱処理したシリカ (デビソン社製 Syl o p o l 948; 細孔容量 = 1.65 ml / g; 比表面積 = 298 m² / g、平均粒径 = 58 μ m) 9.7 kg およびトルエン 100 リットルを投入した。2℃に冷却後、PMAO のトルエン溶液 (東ソー・ファインケム社製 P

MAO-s) を 23.3 kg (Al あたり 75.9 mmol) を 62 分間で滴下した。滴下終了後、5℃にて 30 分間攪拌し、95℃まで 2 時間かけて昇温を行い、95℃にて 4 時間攪拌を行った。その後、40℃まで温度を下げ、窒素置換した攪拌機およびジャケットを有する内容積 180 リットルの SUS 製反応機へ移送した。シリカ由来成分を 50 分間かけて沈降させ、上層のスラリー成分を取り除いた。その後、トルエン 100 リットルを加えて 10 分間攪拌した後、約 45 分間かけて沈降させ、上層のスラリー成分を取り除いた。上記洗浄操作を計 3 回繰り返した。次いで、トルエン 120 リットルにて窒素置換したフィルター、攪拌機およびジャケットを有する内容積 430 リットルの SUS 製のろ過機へスラリーを移送した。10 分間攪拌しろ過を行い、トルエン 100 リットルを加えて再度 10 分間攪拌し、ろ過を行った。更に、ヘキサン 100 リットルを加えて 10 分間攪拌し、ろ過を行った。この洗浄操作を計 2 回繰り返した。ヘキサン 70 リットルにて、窒素置換した攪拌機およびジャケットを有する内容積 210 リットルの SUS 製乾燥器へスラリーを移送した。次いで、ジャケット温度 80℃にて窒素流通乾燥を 7.5 時間行うことにより、触媒成分 (S) 12.6 kg を得た。

[予備重合触媒の調製]

予め窒素置換した内容積 210 リットルの攪拌機付きオートクレーブにトリイソブチルアルミニウムを濃度 2.5 mmol / リットルで含んだブタン 120 リットルと、常温常圧の水素として 40 リットルを仕込んだ後、オートクレーブを 47℃まで昇温した。さらにエチレンをオートクレーブ内のガス相圧力で 0.3 MPa 分だけ仕込み、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 300 mmol、ラセミーエチレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド 15 mmol、続いて、上記比較例 5 で得た触媒成分 (S) 0.25 kg を投入して重合を開始し、エチレンと水素を連続で供給しながら、合計 4 時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、ブタン、水素ガスをパージした後に、生成した固体を室温にて真空乾燥し、上記触媒成分 (S) 1 g 当り 33 g のポリエチレンが予備重合された予備重合触媒成分を得た。

【0083】

[重合]

上記で得た予備重合触媒成分を用い、実施例 1 と同様にして、重合時のエチレンに対する水素モル比 0.15%、エチレンに対する 1-ヘキセンモル比は 1.8% の条件下において連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1-ヘキセンの共重合を実施した。

このようにして得られたエチレン-1-ヘキセン共重合体の log A と MFR との関係は、比較例 1～3 と同等の関係を示した。得られたフィルムは、ヘイズ値が満足できる範囲ではないだけでなく、フィッシュアイが多発し、押出成形品の外観が極めて悪化した。

【0084】

表 1 に示したように、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、熔融張力で代表される成形加工性と衝撃強度で代表される機械強度、および押出成形品の外観のバランスで優れていることが分かる。

【0085】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
マルチローレ-IMFR (g/10分)	1.65	1.83	2.18	2.15	1.93	0.78	1.85	6.14	2.03	2.23
密度 (kg/m ³)	921.2	921.0	918.8	919.1	920.2	922.4	920.1	920.4	923.5	919.6
溶解張力MT (cN)	3.3	3.2	2.9	3.0	3.3	3.6	3.2	1.4	2.0	2.7
式 (1) 左辺	1.5	1.4	1.3	1.3	1.4	2.3	1.4	0.7	1.3	1.2
式 (1) 右辺	14.9	14.0	12.6	12.7	13.6	23.2	13.9	6.9	13.2	12.5
[η] (g/dL)	1.04	1.06	0.96	0.97	0.99	1.20	1.12	0.95	1.20	1.12
式 (2) 左辺	0.97	0.96	0.95	0.95	0.96	1.04	0.96	0.86	0.95	0.95
式 (2) 右辺	1.39	1.37	1/33	1.33	1.35	1.56	1.36	1.13	1.34	1.32
I o g A	3.96	3.91	3.87	3.91	3.84	4.07	4.04	4.00	4.10	4.05
式 (3) 右辺	4.03	4.03	4.02	4.02	4.03	4.06	4.03	3.99	4.03	4.02
$\tau 0$ (sec)	5.0	4.6	2.4	2.9	3.1	10.0	5.9	2.2	6.9	5.9
式 (4) 右辺	5.8	5.2	4.5	4.6	5.0	9.7	5.1	2.1	4.8	4.3
E a (kJ/mol)	54	57	69	67	67	56	55	56	47	41
SR	1.28	1.29	1.45	1.46	1.47	1.20	1.30	1.48	1.31	1.35
式 (5) 左辺	1.32	1.30	1.39	1.38	1.36	1.17	1.24	1.40	1.17	1.24
Mw/Mn	14.6	16.6	9.2	9.6	13.4	5.3	7.2	9.8	4.3	3.9
MFRR	83	80	67	69	75	85	72	54	58	50
最高融点Tmax (°C)	121	121	105	104	120	121	122	121	122	120
118°C以上の融解成分	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
衝撃強度TI (kJ/m ²)	950	900	820	280	450	1100	1030	750	1130	1110
フィッシュアイ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
ヘイズ (%)	9.1	8.7	6.3	7.0	8.6	26.9	17.2	14.3	35.5	16.9

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 押出成形加工性と押出成形品の外観と衝撃強度とバランスに優れたエチレン- α -オレフィン共重合体を提供する。

【解決手段】 エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合体であって、MFRが1以上100未満であり、MFRとMTが $2 \times \text{MFR} - 0.59 < \text{MT} < 20 \times \text{MFR} - 0.59$ の関係を満たし、MFRと $[\eta]$ が $1.02 \times \text{MFR} - 0.094 < [\eta] < 1.50 \times \text{MFR} - 0.156$ の関係を満たし、さらに、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布曲線を、少なくとも2つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長AとMFRが $3.30 < \log A < -0.0815 \times \log(\text{MFR}) + 4.05$ の関係を満たす。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 0 8 4 6
受付番号	5 0 3 0 0 5 1 6 5 1 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 4 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100093285

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 - 5 - 3 3 住友化学
知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】 久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 - 5 - 3 3 住友化学
知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】 中山 亨

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友
化学知的財産センター株式会社

【氏名又は名称】 榎本 雅之

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 0 8 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中心区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社

・
・

・
2